J. of Korean Inst. of Resources Recycling
Vol. 19, No. 2, 2010, 28-34

≫ 研究論文 ≪

폐소뼈를 이용한 重金屬 除去用 擔體開發에 관한 硏究†

權文先 · †金宰暎

湖原大學校

A Study on Media Development for Heavy Metals Removal using Waste Bones†

Moon-Sun Kwon and †Jae-Young Kim

Howon University

요 약

본 연구에서는 음식업소 등에서 발생하는 폐기물의 일종인 폐 소뼈를 고온인 800°C~850°C에서 3시간 소결시켜 담체로 제조한 후 중금속 제거제로 이용하여 납(Pb), 카드뮴(Cd), 아연(Zn)등의 중금속에 대한 단일 및 다성분계 흡착제거 관계에 대하여 일련의 실험을 수행하였다. 담체의 납과 카드뮴 그리고 아연의 제거능력을 정량화하여 흡착평형데이터를 해석하였다. 흡착평형데이터를 IAST에 적용하여 해석한 결과, Freundlich식과 Sips식이 Langmuir식보다 중금속 흡착 평형식에 잘 부합됨을 알 수 있었다.

주제어 : 담체, IAS이론, 폐기물

Abstract

In this study, cow tibial from cow bone, a kind of beef waste, sintered at 800~850°C for three hours was used to measure its removal capacity for metal ions such as Pb, Cd and Zn in a single and a multi-component equilibrium systems. The sorption equilibrium data were analyzed as measured by the effect of media on lead, cadmium and zinc sorption. This analysis shows that the sorption of metal ions for multi-component systems applying IAST can be predicted more reasonably by the Freundlich and the Sips theory than the Langmuir.

Key words : Media, IAS theory, Waste bones

1. 서 론

최근 고도경제성장을 추구하는 산업 활동과 인구증가 및 도시화 현상으로 인위적 오염이 증가되어 수질오염이 국가적 및 국제적으로 커다란 현안문제로 등장하게 되었다. 아울러, 산업구조의 공업화에 따라 각종 산업시설의 생산 공정에서 사용되는 각종 화학물질 및 에너지 자원들은 사용된 후 산업폐기물로서 자연에 부적절하게 배출되어 수질 및 토양오염의 주요인이 되고 있다. 이러한 상황으로 볼 때 날로 그 정도가 심해지는 수질오염을 경감 내지는 억제할 수 있는 효율적인 수처리제의 개발이 필요한 실정이다. 산업공정에서 생산되는 제품량의 증가에 따라 필수적으로 수반되는 산업폐기물의 자원화 또는 재활용이 가능하게 된다면 일석이조의 효과를 거둘 수 있을 뿐 아니라 우리나라 수질보전과 폐기물의 자원화에 의한 국가경쟁력 향상, 자원절약 그리고 환경보전에 이바지하게 될 것이다.

본 연구에서 자원화 하고자 하는 대상 칼슘계 폐기물은 그 성분이 칼슘으로 구성되어 있고 육류가공 및 음식업계에서 대량 배출되며 앞으로 산업 및 수처리 분야에 널리 활용 될 수 있는 폐 뼈이다. 말, 소, 돼지 등 가축의 폐 뼈나 다랑어, 갑오징어 등 생선의 폐 뼈를 고온 · 고압에서 소결시켜 만든 담체는 탈취제, 탈색제 또는 제당공업의 정제용 등으로 널리 사용되어왔으나 중금속 제거제로는 아직 널리 사용되지 않고 있다. 음

† 2009년 3월 16일 접수, 2009년 5월 8일 1차수정
2010년 1월 21일 2차수정, 2010년 2월 26일 수리
† E-mail: peter0114@hanmail.net

식물 쓰레기의 주요물질인 폐뼈의 자원화는 현실적으로 당면한 과제이고 자원화된 담체를 이용해 환경오염 물질의 정화에 기여한다면 자원은 두 배로 활용되고 그 만큼 환경오염을 감소시킬 수 있다.

이러한 폐기물을 재활용하여 담체로 이용하는 것은 천연자원의 절약과 폐기물의 발생량 감소 효과를 기대할 수 있으며 폐기물의 처리비용이 절약되고 현재 수처리제로서 많이 사용되고 있는 활성탄의 일부분 대체효과가 있을 것으로 예상되기에 골탄의 자원화는 현실적으로 당면한 과제이다.[1)]

폐뼈는 이온화 경향이 매우 강한 칼슘으로 구성되어 있기 때문에 주성분인 칼슘과 결합하고 있는 산소의 치환반응으로 인하여 중금속의 제거가 매우 용이한 성질을 갖는다. 음식물 쓰레기인 폐뼈로 제조한 담체는 수산화아파타이트로 구성이 되어있기 때문에 금속이온의 치환에 의한 처리능력이 있는 것으로 판단된다. 따라서 분말자체로 수처리제로서의 활용가능성은 충분하고 이 원료를 세라믹 담체로 사용하기 위해 펠렛으로 만들어 단위 수처리 공정으로 개발한다면 중금속의 제거와 미량의 유기화합물의 처리 등 수질정화 효과가 매우 클 것으로 기대된다.

본 연구에서는 폐수 중에 존재하는 미량의 중금속 농도를 정밀하게 측정하였고 특히, 폐 소뼈로 제조한 담체를 폐수처리 분야에 적용하기 위하여 중금속제거 가능성을 분석 검토하고 납, 카드뮴 및 아연 등의 중금속에 대한 제거능력실험과 흡착관련 이론식을 적용하여 정량적 해석을 통해 새로운 담체 개발에 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 연구방법

2.1. 중금속 시료와 담체의 제조

2.1.1. 중금속 시료

채광, 전기도금, 납의 제련 과정에서 발생되는 산업폐기물은 다양한 형태의 중금속을 포함하고 이렇게 발생된 금속들은 폐수 중에 포함되어 동식물에게 유해한 영향을 미치게 된다. 특히 납은 독성이 있고 우리 주변에 많이 흩어져 있기 때문에 특별한 관심이 필요하다.[2,3)] 산업폐수는 보통 황산이온을 포함하고 있기 때문에, 본 연구에서는 각각의 시료에 실험중 묽은 황산용액을 이용해 pH=5.0으로 유지되도록 조정하였다. 중금속 물질로는 카드뮴, 구리 및 아연 등 3종으로 각 이온의 단일성분에 대한 제거실험의 경우 각 성분의 농도가 3 mol/m^3, 다성분계 제거 실험에서는 각 성분의 총 농도의 합이 2 mol/m^{3}이 되도록 준비하여 중금속 시료로 사용하였다.

2.1.2. 담체의 제조

중금속이온의 회수 제거 효율을 높이기 위해 폐 소뼈를 소성시켜 제조한 담체는 소성과정에서 비표면적이 증가한다. 소성온도와 시간에 따라 골탄의 입자조직이나 형상이 달라지고 이에 따른 제거효율도 달라진다. 사용된 폐 소뼈는 음식업소나 수산가공, 정육산업폐기물 또는 식품가공업의 부산물 등지에서 쉽게 채취 할 수 있다. 증류수로 폐 소뼈를 최종 세척 한 후 건조기에서 105°C ± 5°C 로 수분을 제거하였다. 그 후 소결 과정으로 전기로에서 고온인 800~850°C 상태로 3시간 소성시켰다. 소성 과정에서 폐 뼈 속에 포함된 유기물질과 단백질 성분 등은 연소되고 비표면적인 향상 된 다공성 물질로 개선된 폐 소뼈(이하 "담체"라함)를 사용하였다.

2.1.3. 실험방법 및 분석

중금속 제거실험은 20°C에서 항온 시킨 수조 내에서 진행되었다. 담체를 50 ml 튜브에 충진 시키고 중금속 용액을 주입시켜 3시간의 접촉시간을 주었으며 이 때 3시간은 고체 흡착제와 용액상의 흡착질이 평형을 이루는 데 걸리는 시간이다. 평형실험을 통해 오차 범위 내에서 이온의 농도가 일정하게 되는 시간을 측정하여 결정하였다. 이 후 튜브를 통해 유출된 용액의 농도를 고성능액체크로마토그래피(High Performance Liquid Chromatography, 이하 "HPLC")에 디텍터와 서프레서를 보강한 이온크로마토그래피를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조한 담체의 물리화학적 특성

800~850°C 에서 소결한 담체의 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. X선 회절분석의 결과는 수산아파타이트(hydroxy apatite; HAp, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$)의 결정구조와 일치하고 있다. Doi[4)]등에 의하면 합성한 칼슘아파타이트는 약 31.8°2θ와 32.0°2θ에서 211과 112의 상대세기를 특징적으로 나타내고 있다. 이와 비교해 본 연구에서 제조한 담체는 동일한 2θ값에서 약 210및 125정도임을 확인할 수 있고 이로부터 제조한 담체의 결정구조 및 조직이 수산아파타이트와 매우 유사함을 확인하였다. CaHAp의 결정형이 금속이온이 녹아있지 않은 용액에서 pH의 변화에 따라 별 차이를 보이지 않

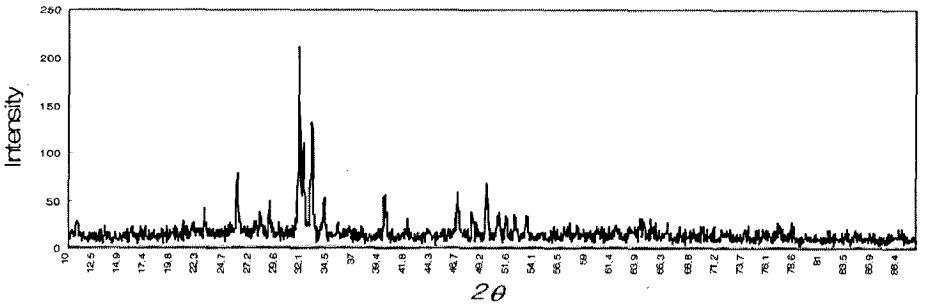

Fig. 1. XRD analysis of synthesized media.

지만 금속이온이 존재할 때 결정형이 변한다고 보고하였다.[5,6] 이에 대한 타당한 설명으로 용액 중의 금속이 CaHAp의 표면에 흡착하고 이후 새로운 형태의 아파타이트로 형성되는 과정을 추정할 수 있다. 예를 들어 새로운 아파타이트는 화학식이 $Ca_{10-x}M_x(PO_4)(OH)_2$인 형태가 될 수 있고 그런데 이 결정의 용해도는 pH변화에 따라 불안정하므로 결정도가 감소하고 무정형의 입자가 만들어질 수 있다.[7,8]

BET흡착장치(Micromeritics ASAP 2000)를 사용하여 담체 입자의 미세 기공도를 측정하기 위해 기공의 크기 분포를 측정하여 Fig. 2와 Table 1에 나타내었다.

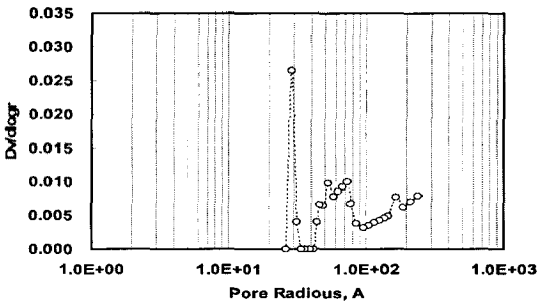

Fig. 2. Pore size distribution of media by BET analysis.

질소흡착등온선 으로부터 얻은 평균 세공경은 40.38Å이고 표면적은 35 m^2/g이며 미세 기공의 전체 용적은 2.73×10^{-2}cc/g 으로 얻어졌다.

본 연구에서 사용한 담체의 화학적 특성을 살펴보면 X선 회절분석 결과 수산화아파타이트의 결정구조와 일치하고 있다. 합성한 아파타이트는 인산칼슘류의 대부분이 수분 존재 하에 수산화아파타이트로 변화하고 비화학양론성이라고 하는 성질이 있으며 화학양론조성(Ca/P 몰비=1.67)에서 벗어나 있어도 아파타이트형 결정구조를 가질 수 있다. HAp합성법으로 가장 많이 이용되고 있는 습식법 중에서 침전법은 Ca/p=1.67이하인 비화학양론 조성으로 되기 쉬우며 조직의 유연성을 이용하여 이온 교환제나 흡착제로 이용이 가능하다.

3.2. 카드뮴과 납 및 아연의 흡착 평형 모델식

단일성분의 평형데이터로부터 다성분 등온 흡착식을 얻기 위해 이상흡착용액이론(IAST; ideal adsorbed solution theory)[9]을 이용하였다. 이 식은 저농도 다성분계의 평형식으로 Prausnitz 등에 의해 발전되었다. 이 이론은 열역학적으로 이론적인 기반을 갖고 단일 성분에 대한 매개변수로부터 여러 성분이 녹아 있는 계로의 확장성이 우수한 것으로 알려져 있다. 이러한 확장성은 열역학적

Table 1. Physical-chemical characteristics of Media

Physical		Chemical	
density	3.17 g/cm^3	chemical formula	$Ca_5(PO_4)_3OH$
specific gravity	3.17~3.23	Color	white or dyed color
crystallization system	hexagonal system	thermal expansion coefficient	13.7×10^{-6} /k
crystal form	a=b=9.41~9.44Å c=6.84~6.94Å	index of refraction	1.632~1.646
average pore diameter	40.38Å	solubility(pH=7)	1.2~3.2 ppm
total fine pore volume	2.73×10^{-2} cc/g	pH	alkali

으로 녹아 있는 저농도 성분들이 이상용액이라는 가정에서 출발한다.

흡착제를 이용한 물질의 분리는 대개 2성분 이상의 혼합용액을 다루게 되어 단일성분의 흡착등온식은 물론 다성분의 흡착평형 데이터가 요구된다.[10] 단일성분 흡착에서 사용한 3가지 중금속을 3종류의 2성분(Pb/Cd, Cd/Zn, Pb/Zn)쌍 및 1종류의 3성분(Pb/Cd/Zn)쌍을 만들어서 경쟁 흡착시키는 실험을 실시하였다. 또한, 다성분계에서도 단일성분 흡착에서와 마찬가지로 3시간의 충분한 흡착시간을 주었다. 물질의 평형실험으로부터 구한 실험데이터는 알려진 여러 평형 모델식에 대입하여 해당 계를 잘 표현하는 모델식을 선정하는 과정이 필요하다. 지금까지 알려진 모델식은 여러 종류가 있는데 그 중에서도 다양한 중금속 처리공정에서 많이 적용되는 식으로 Langmuir식과 Sips식을 들 수 있다.

Langmuir 식은,

$$q_e=\frac{K_L C_e}{1+a_L C_e} \quad \text{and} \quad q_m=\frac{K_L}{a_L} \tag{1}$$

로 표현된다.

여기서, q_e(mmol/g)는 흡착제 단위질량당 금속이온의 흡착량

C_e(mmol/dm^3)는 액상에 녹아있는 금속이온의 평형농도

K_L과 a_L은 매개변수이다.

Sips 식은,

$$q_e=\frac{K_{LF} C_e^n}{1+a_{LF} C_e^n} \tag{2}$$

로 표현된다. 여기서 n과 K_{LF} 및 a_{LF}도 역시 매개변수이다. Langmuir 등온흡착선은 고체 표면에 흡착질이 단층을 이루고 균일한 상태의 표면흡착이라는 가정하에 유도된 식이고 중금속 제거 연구에 가장 많이 사용되고 있는 식으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 사용된 담체는 탄소와 아파타이트가 불균일하게 분포되어 있는 미세 표면 구조를 갖고 있기 때문에 단순히 Langmuir 식을 적용하기에는 무리가 있다고 할 수 있다. 따라서 이러한 구조를 잘 설명할 수 있는 Sips식을 적용하여 담체 표면의 불균일성을 고려하였다. 알려진 바와 같이 Sips식에서 불균일성에 대한 인자는 매개변수 n이다.

납, 카드뮴 및 아연에 대한 각 식의 매개 변수 값은 최소자승법을 이용해 Table 2에 정리하였고 단일성분의 흡착평형 데이터를 이용하여 흡착등온식을 결정하였다. 한편 납과 카드뮴의 2성분 제거량은 IAST이론으로 계산한 후 실험치와 비교한 내용을 Table 3에 정리하였고 카드뮴, 아연 및 납 3성분의 제거량에 대한 결과를 Table 4에 나타내었다. 이로부터 다성분계로 확장하여도 다시 말해 여러 금속이온이 녹아있는 계에도 현상을 잘 근사하고 설명하는 것으로 말할 수 있었다.

흡착 공정의 목적은 단일 성분의 흡착보다는 혼합용액으로부터 특정 성분의 제거, 분리 및 정제에 있으므로 다성분 흡착평형 이론의 정리가 필요하다. 실험적인 방법으로 다성분 흡착평형 데이터를 구하는 것은 시간이 많이 소요되고 지루한 일이기 때문에, 단일성분 및 2성분 흡착평형실험 데이터를 이용하여 다성분계 흡착평형량을 예측하려는 시도가 계속되어 오고 있다.

본 연구에서는 단일 성분만의 실험 데이터를 이용하는 방법으로 이상흡착용액이론을 이용하여 다성분계의 흡착 평형량을 예측하였다. 흡착등온식은 2개의 파라미터를 갖는 Langmuir식과 Freundlich식 및 3개의 파라미터를 갖는 Sips식을 사용하였고 각 파라미터들로부터 얻어진 중금속이온에 대한 흡착등온선을 구하여 실험값과 비교하였다. 세가지 흡착식에 대한 카드뮴의 흡착등온선은 Fig. 3에 표시하였고 세 식이 실험값을 양호하

Table 2. Sorption parameters from equilibrium experiment

	parameters	Pb	Cd	Zn
Langmuir	q_m	0.3890	0.2322	0.1339
	b	42.510	28.690	34.020
Freundlich	k	0.3620	0.2210	0.1307
	n	5.5950	7.1930	7.1300
Sips	q_m	0.7503	0.2686	0.2581
	b	0.9518	4.9550	1.0330
	n	3.5010	1.9940	4.0570

Table 3. Experimental and predicted values for the sorption of lead and cadmium ion

Pb/Cd					
Experimental				Predicted by IAST	
C(Pb)	*C(Cd)*	*q(Pb)*	*q(Cd)*	*q(Pb)*	*q(Cd)*
0.319	0.516	0.291	0.025	0.280	0.024
0.300	0.925	0.280	0.050	0.257	0.043
0.274	1.397	0.235	0.077	0.231	0.063
0.267	1.708	0.220	0.078	0.218	0.074
0.274	2.144	0.250	0.084	0.208	0.085
0.555	0.480	0.342	0.013	0.320	0.013
0.816	0.457	0.350	0.007	0.345	0.008
1.110	0.437	0.381	0.004	0.365	0.005
1.337	0.425	0.394	0.003	0.376	0.004

Table 4. Experimental and predicted values for the sorption of cadmium, lead and zinc ion

Pb/Cd/Zn								
Experimental						Predicted by IAST		
C(Pb)	*C(Cd)*	*C(Zn)*	*q(Pb)*	*q(Cd)*	*q(Zn)*	*q(Pb)*	*q(Cd)*	*q(Zn)*
0.291	0.482	0.855	0.258	0.027	0.005	0.268	0.024	0.005
0.286	0.460	1.590	0.243	0.028	0.008	0.262	0.023	0.009
0.487	0.363	4.098	0.297	0.019	0.015	0.298	0.011	0.012
0.777	0.401	3.212	0.333	0.006	0.010	0.336	0.007	0.005
1.163	0.453	0.029	0.358	0.004	0.001	0.367	0.005	0
1.385	0.431	0.780	0.367	0.002	0.001	0.377	0.004	0

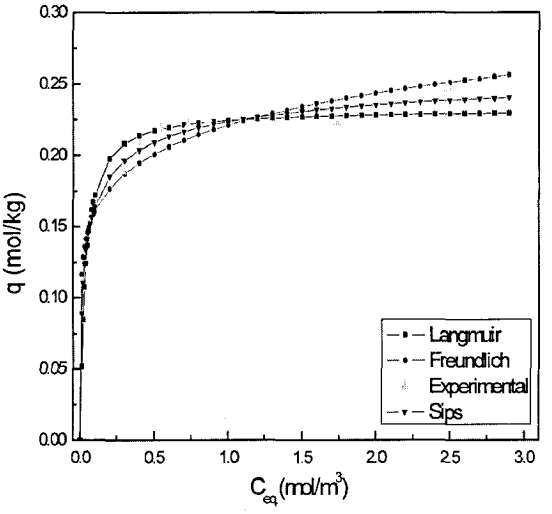

Fig. 3. Experimental data and predictive curves for the sorption of cadmium ion.

게 예측하고 있음을 보이고 있었다. Fig. 4와 Fig. 5에 각각 납과 아연에 대한 흡착등온식을 표시하였으며 Fig. 6에는 한 그래프에 모두 나타내었다.

이로부터 단일성분 흡착평형에서 Freundlich식이나 Langmuir식 보다 3개의 파라미터를 갖는 Sips식이 단일성분의 흡착평형 데이터를 잘 설명하고 있음을 알 수 있었다. 그리고 이러한 사실과 Sips의 파라미터인 n값이 1.994~4.057 사이에 있다는 것은 사용한 담체의 표면이 불균질 하다는 것을 의미하고 흡착등온선으로 보아 납, 카드뮴, 아연의 흡착은 양호한 경향을 보이는 것으로 판단할 수 있었다. 또한 지금까지의 많은 연구보고에서 비이상성이 크지 않은 많은 다성분 중금속 흡착계는 IAST로 잘 설명 할 수 있다고 보고하고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 육류가공 및 음식업소 등에서 대량 배출

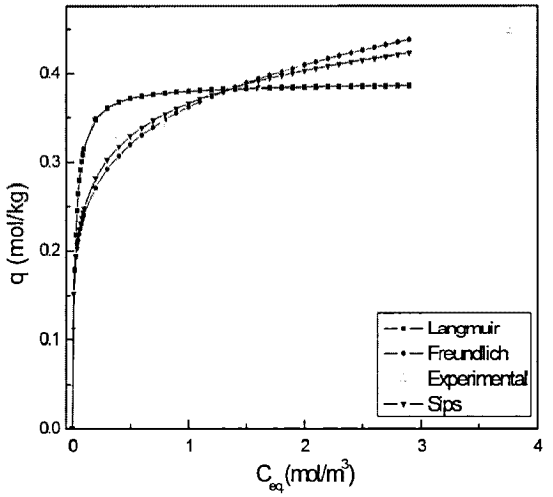

Fig. 4. Experimental data and predictive curves for the sorption of lead ion.

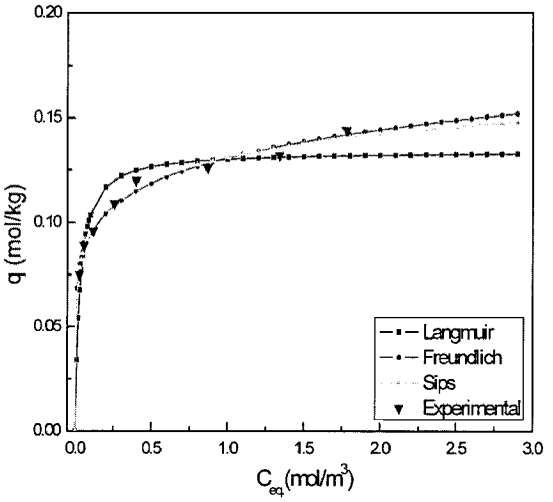

Fig. 5. Experimental data and predictive curves for the sorption of zinc ion.

되고 있는 폐기물의 일종인 폐 뼈를 고온(800°C~850°C)으로, 소결 처리하여 제조한 담체를 활용하여 납(Pb), 카드뮴(Cd), 아연(Zn) 등, 중금속에 대한 흡착 제거관련 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 담체의 주성분인 수산화아파타이트 결정중의 칼슘 성분이 폐수중의 중금속이온(Pb, Cd, Zn)과 쉽게 치환됨을 알 수 있었다.

2) 담체의 납, 카드뮴 그리고 아연의 흡착능력을 정량화하기 위해 Langmuir식, Freundlich식 및 Sips식을 사용하여 평형실험 데이터를 분석한 결과 단일성분 흡착평형은 Sips식이, 다성분계 흡착 제거는 IAST로 예측한 결과 실험치와 상관성이 우수한 것으로 분석되었다.

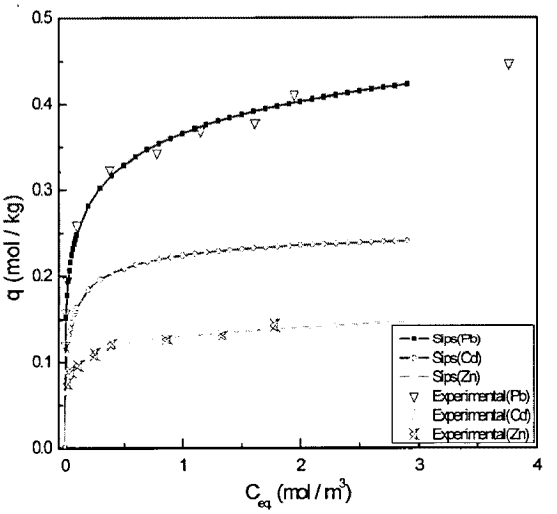

Fig. 6. Experimental data and predictive curves for the sorption of cadmium-lead-zinc ions.

3) 담체에 대한 중금속의 흡착 친화도는 납>카드뮴>아연 순이었으며, 이 연구 결과를 응용하여 실제 산업폐수 처리 현장에 적용하면 새로운 중금속 처리제로서의 활용을 기대할 수 있을 것으로 판단할 수 있었다.

4) 본 연구에서 재활용 하고자 하는 칼슘계 폐기물인 소뼈는 그 배출량이 대량임에도 불구하고 지금까지 자원화 내지는 재활용되지 못한 실정이었으며, 이러한 폐기물을 재활용하면 폐기물처리 비용의 절감과 동시에 환경 친화적인 물질이기 때문에 토양 속의 중금속 제거제와 더불어 수처리제로서 일부분 대체 효과가 있을 것으로 판단 할수 있었다.

감사의 글

본 논문은 호원대학교 교내 학술연구조성비에 의해 시행되었음.

참고문헌

1. S. H. Abdel-Halim, A. M. A. Shehata, and M. F. EL-Shahat, 2003: *Removal of lead ions from industrial waste water by different types of natural materials*, **37**, pp. 1678-1683.

2. Nakada, N., Fukaya, K., Takeshita, S. and Wadd, Y., 1979: *The accumulation of heavy metals in the submerged plants*. Bull Environ Contam Toxicol, **22**, pp. 21-26.
3. Tsalev, D. L. and Zaprianov, Z. K., 1985: *AAS in occupational and environmental health practice*, vol. 1, 2nd ed. Voca Raton, FL: CRC Press, 109.
4. Y. Doi, T. Shibutani, Y. Moriwaki, T. kajimoto, and Y. Iwayama, 1998: *Sintered carbonate apatites as bioresorbable bone substitutes*, J Biomed Master Res, **39**, pp. 603-610.
5. Yasushi Takeuchi, 1994: *Chemical Eng*, **39**(7), pp. 578-582.
6. S. Shimabayashi, C. Tamura, and M. Nakagaki, 1981: *Chem.* Pharm. Bull. **29**(8), pp. 2116-2122.
7. S. Suzuki, T. Fuzita, T. Maruyama and M. Takahashi, 1993: J. Am. Chem. Soc., **76**(6), pp. 1638-1640.
8. T. Suzuki and M. Miyake, 1992: *Ceramics*, **27**(5), pp. 406-410.
9. Yang, R.T., 1987: *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butter worths, Boston.
10. Radke, C. J. and Prausnitz, J. M., 1972: *Thermodynamics of multi-solute adsorption from dilute liquid solutions*. J. Aicheme, **18**, pp. 761-768.

權 文 先

• 전북대학교 토목공학과 공학박사
• 현재 호원대학교 토목공학과 교수

金 宰 暎

• 전북대학교 토목공학과 공학박사
• 전남도립대 토목환경과 겸임교수
• 현재 호원대학교 토목공학과 겸임교수

학회지 광고게재 안내

격월로 년간 6회 발간되는 한국자원리싸이클링 학회지에 광고를 게재하고 있습니다. 알찬 내용의 학회지가 될 수 있도록 특별회원사 및 관련기관에서는 많은 관심을 가지고 협조하여 주시기 바랍니다. 광고게재 비용은 아래와 같으며, 기타 자세한 내용 및 광고게재에 관해서는 학회로 문의하시기 바랍니다.

	칼라인쇄 (1회)	흑백인쇄 (1회)	1년 6회 게재 기준			
			칼라 인쇄		흑백 인쇄	
			일 반	특별회원사	일 반	특별회원사
앞표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 안 쪽	50 만원	30 만원	180 만원	140 만원	130 만원	100 만원
뒷표지 바깥쪽	60 만원	40 만원	200 만원	150 만원	150 만원	120 만원
학회지 안(내지)	30 만원	20 만원	100 만원	80 만원	80 만원	50 만원

※Film을 주시는것을 기준으로 책정된 금액입니다.